

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116665
(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.Cl. C22C 19/00
C22C 19/03
C22F 1/10

(21)Application number : 04-268747 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 07.10.1992 (72)Inventor : FUJITANI SHIN
NAKAMURA HIROSHI
WATANABE HIROSHI
YONEZU IKURO
SAITO TOSHIHIKO

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrogen storage alloy low in plateau flatness parameter σ .
CONSTITUTION: This hydrogen storage alloy is expressed by $R_{1-x}A_x(Ni_{5-y}B_y)_z$, where R is a
misch metal or La A is at least one kind selected from a group consisting of Ce, Nd, Pr, Sm and
Y, B is at least one kind selected from a group consisting of Al, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co and Cu, $0 \leq$
 $x \leq 0.5$, $0 < y \leq 1.0$ and $0.8 \leq z \leq 1.2$. When the plateau region is expressed by the normal cumulative
frequency distribution function with hydrogen absorption as the frequency and the logarithm of
the equilibrium hydrogen pressure as the random variable, the standard deviation σ is controlled
to 0.04-0.10 when the hydrogen storage alloy is heat-treated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1999
[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 25.11.2003
[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116665

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 C 19/00	F			
19/03				
C 2 2 F 1/10	A			

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-268747
(22)出願日 平成4年(1992)10月7日

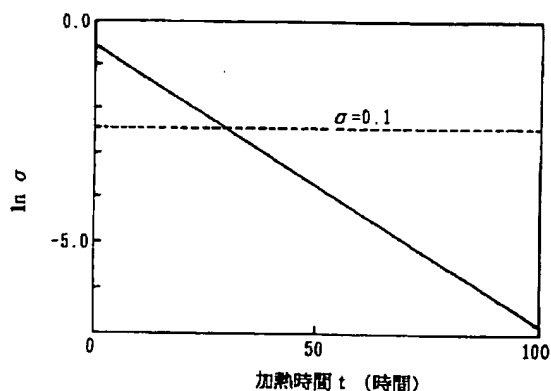
(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(72)発明者 中村 宏
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(72)発明者 渡辺 浩志
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内
(74)代理人 弁理士 丸山 敏之 (外3名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下である水素吸蔵合金及びその製造方法を提供する。

【構成】 一般式： $R_{1-x}A_x(Ni_{1-y}B_y)_z$ で表わされ、RはMm(ミッシュメタル)若しくはLa、AはCe、Nd、Pr、Sm及びYからなる群から選択される少なくとも1種、BはAl、Sn、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選択される少なくとも1種であり、且つ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ である水素吸蔵合金であって、プラトー領域を、水素吸収量を度数、平衡水素圧力の対数を確率変数とする正規型累積度数分布関数で表わしたとき、標準偏差 σ が0.04以上、0.10以下の値となる様に熟処理を施して製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $R_{1-x}A_x(Ni_{1-y}By)_z$ で表わされ、RはMm(ミッシュメタル)若しくはLa、AはCe、Nd、Pr、Sm及びYからなる群から選択される少なくとも1種、BはAl、Sn、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選択される少なくとも1種であり、且つ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ である水素吸蔵合金であって、水素固溶領域(α 相領域)と金属水素化合物領域(β 相領域)の間に挟まれたプラトー領域を、水素吸収量を度数、平衡水素圧力の対数を確率変数とする正規型累積度数分布関数で表わしたとき、該正規型累積度数分布関数の標準偏差 σ が0.04以上、0.10以下の値である水素吸蔵合金。

【請求項2】 Mmの組成であるCeの含有量は10wt%以下である請求項1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】 一般式： $R_{1-x}A_x(Ni_{1-y}By)_z$ で表わされ、RはMm(ミッシュメタル)若しくはLa、AはCe、Nd、Pr、Sm及びYからなる群から選択される少なくとも1種、BはAl、Sn、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選択される少なくとも1種であり、且つ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ である合金を加熱した後、冷却する水素吸蔵合金の製造方法であって、該水素吸蔵合金の水素固溶領域(α 相領域)と金属水素化合物領域(β 相領域)の間に挟まれたプラトー領域を、水素吸収量を度数、平衡水素圧力の対数を確率変数とする正規型累積度数分布関数の標準偏差 σ が0.04以上、0.10以下の値となる様に、前記加熱の温度と時間を決定する水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 加熱温度T(K)及び加熱時間tは、数1を満足する値に規定される請求項3に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【数1】 $\ln \sigma = a - b \cdot t \cdot \exp[-c/T]$
ここで、a、b及びcは合金の組成によって決まる定数である。

【請求項5】 加熱温度TはBの融点以下であり、加熱時間tは15時間乃至100時間の範囲である請求項4に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

ここで、

【数3】 $t = (\ln(P/P_0) - m) / \sigma, m = \ln(P_m/P_0)$

$$\phi(\ln(P/P_0); m, \sigma) = \int_{-\infty}^{\ln(P/P_0)} \phi(\ln(P/P_0); m, \sigma) d \ln(P/P_0)$$

【0009】そして、正規型累積度数分布関数 Φ をプラ

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ヒートポンプ等の熱利用システムに用いる機能材料として好適な水素吸蔵合金及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、水素吸蔵合金の水素貯蔵機能を利用した熱利用システムの開発が進められており、特に水素吸放出サイクル寿命に優れ、然も常温域で取扱いの容易な平衡水素圧力を有する水素吸蔵合金として、希土類元素-Ni系合金が知られている。

【0003】ところで、水素吸蔵合金と水素との平衡反応は、水素圧力-組成(水素吸収量)等温曲線で評価される。水素圧力-組成等温線(P-C-T特性曲線)は、図1に示す如く、勾配の急な水素固溶領域(α 相)及び金属水素化合物領域(β 相)を有すると共に、両者の間に挟まれた平坦なプラトー領域を有している。

【0004】ここで、プラトー領域の傾斜は、熱利用システムの熱効率等の性能向上にとって極めて重要な因子であり、プラトー領域が平坦で、水素吸収量に対する圧力変化が出来るだけ少ないことが要求される。

【0005】そこで本発明者らは、希土類元素-ニッケル系水素吸蔵合金において、プラトー領域の平坦性を定量的に評価する新規な方法を提案している(特願平3-251381号、日本金属学会誌第56巻第8号(1992)第965~972頁)。該方法は、水素吸蔵合金のプラトー領域を、水素吸収量を度数、平衡水素圧力の対数を確率変数とする正規型累積度数分布関数で表わしたとき、該正規型累積度数分布関数の標準偏差(以下、プラトー平坦性パラメータという) σ が、合金相の金属学的な不均一性に起因するプラトー領域の傾斜を適確に表わしているという発見に基づくものである。

【0006】上記評価方法においては、平衡水素圧力Pの単位圧力 P_0 (=0.1MPa)に対する比の対数値： $\ln(P/P_0)$ を確率変数とし、水素吸収量Xを度数とする正規型累積度数分布関数(n.c.d.f.) ϕ によってプラトー領域を定式化する。即ち、 $\ln(P/P_0)$ の分布を、数2の如く、標準偏差 σ 、平均 $m = \ln(P_m/P_0)$ の正規型確率密度関数 ϕ と考える。

【0007】

【数2】

$$\phi(\ln(P/P_0); m, \sigma) = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(-t^2/2)$$

【0008】従って、正規型確率密度関数 ϕ を積分した正規型累積度数分布関数 Φ は、数4によって表わされる。

【数4】

トー領域の幅($X_\beta - X_\alpha$)でスケーリングしたものを、

数5の如くプラトー領域の水素吸収量成分 X_P とした。

【数5】

$$X_P = (X_B - X_a) \phi(\ln(P/P_0); m, \sigma)$$

【0010】上記評価方法は、プラトー圧力 P に対応する合金中の水素の化学ポテンシャルが、合金中に存在する粒界、偏析等の組織的、組成的不均質性、或いは転位、積層欠陥等の結晶学的不均質性により、統計的に分布することを前提としている。従って、標準偏差 σ はプラトー傾斜と同時に合金の不均質性を表わす客観的な指標となり得るのである。

【0011】一方、プラトー領域の平坦化を目的として、水素吸蔵合金に10時間以内の熱処理を施すことが提案されている(特公昭59-28624号、特公昭59-28625号、特公昭59-28626号)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】水素吸蔵合金を機能材料として用いた熱利用システムにおいて、プラトー平坦性パラメータ σ がシステムに与える影響について検討したところ、実用的な性能を得るためには、プラトー平坦性パラメータ σ を少なくとも0.10以下に抑える必要があるとの結論に至った。

【0013】しかしながら、前述の評価方法を用いて、従来の熱利用システムに用いられている水素吸蔵合金のプラトー平坦性パラメータ σ を調べた結果、後述の表1にその一部を示す如く、何れも0.1を越える大きな値となっており、水素吸蔵合金の特性として不十分であることが判明した。

【0014】又、プラトー平坦化を目的とした公知の熱処理では、プラトー平坦性パラメータ σ を0.10以下に抑えることが出来なかった。これは、公知の熱処理方法では、溶解鑄造時に偏析する置換元素の融点以上で合金を加熱するので、偏析置換元素が実質的に水素吸放出を司どる母相の成分と反応して化合物を作ること、或いは熱処理時間が不十分であることが原因と考えられる。

【0015】そこで本発明は、プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下である水素吸蔵合金及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決する為の手段】本発明に係る水素吸蔵合金はCaCu₂型六方晶構造を有し、一般式： $R_{1-x}AX(Ni_{1-y}By)_z$ で表わされるものである。ここで、 R はMm(ミッシュメタル)若しくはLa、 A はCe、Nd、Pr、Sm及びYからなる群から選択される少なくとも1種、 B はAl、Sn、V、Cr、Mn、Fe、Co及びCuからなる群から選択される少なくとも1種である。又、上記一般式の x 、 y 、 z は夫々、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ の範囲の値である。更に、該水素吸蔵合金は、プラトー平坦性パラメータ σ が0.04以上、0.10以下の値である。

【0017】又、本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法は、上記組成の水素吸蔵合金を加熱した後、冷却する熱処理において、プラトー平坦性パラメータ σ が0.04以上、0.10以下の値となる様に、加熱の温度と時間を決定するものである。

【0018】上記値のプラトー平坦性パラメータ σ を実現する工業的な方法としては、下記数6に基づいて加熱温度 T (K)及び加熱時間 t を計算する方法が採用出来る。

$$\ln \sigma = a - b \cdot t \cdot \exp[-c/T]$$

ここで、 a 、 b 及び c は合金の組成によって決まる定数である。

【0019】この場合、加熱温度 T は B の融点以下に設定し、加熱時間 t は15時間乃至100時間の範囲に設定することが可能である。

【0020】

【作用】上記水素吸蔵合金において、大量の水素吸収・放出能力を有するCaCu₂型六方晶構造のRNi₅合金のNiに対し、Niとの間で金属間化合物を形成するか、若しくは全率固溶体を形成する元素を置換することにより、水素吸収・放出の繰り返し時に起こるNiの単体遊離による合金の劣化を防止し、耐久性の向上が図られる。

【0021】一方、Niに対する上記元素の置換により、その平衡水素圧力は大きく低下する。このため、 R に対し、平衡水素圧力を大きく上昇せしめ、然も大量の水素吸収・放出能力を維持し得るCe、Nd、Pr、Sm、Yの少なくとも1種を更に置換することにより、ヒートポンプ等における熱-機械エネルギー変換の際に要求される高い平衡水素圧力(常温付近で5~10atm以上)と、大きい水素吸蔵量と、優れた水素吸収・放出の繰り返しに対する耐久性とを兼ね具した水素吸蔵合金が得られる。

【0022】尚、大量の水素吸収・放出能力を維持する目的から、 R に対するCe、Nd、Pr、Sm、Yの置換量 x は0~0.5の範囲に設定され、又、Niに対する置換量 y は0~1.0の範囲、 R と A (Ce、Nd、Pr、Sm、Y)の総量に対するNiとその置換元素 B の総量の化学量論比 z は、0.8~1.2の範囲に設定される。

【0023】上記組成を有する水素吸蔵合金において、プラトー平坦性パラメータ σ を0.04以上、0.10以下の値に設定することにより、合金の組織的、組成的或いは結晶学的な均質性が高まり、この結果、P-C-T特性曲線のプラトー領域は殆ど水平となる。

【0024】上記本発明に係る水素吸蔵合金は、上述の組成を有する合金に、特定条件下(加熱温度 T (°C)、加熱時間 t)での熱処理を施すことによって製造出来る。これは以下の理由による。即ち、溶解・鑄造後、熱処理を施さない合金中には B で示される置換元素の偏析が認

められ、これがプラトー傾斜の原因となっている。そこで、本発明者らは、偏析の生じている合金の非定常拡散モデルを解析した結果、合金の熱処理条件(温度 T で、熱処理時間 t)とプラトー平坦性パラメータ σ との間に、前記数6に示される定量的な関係が成立することを明らかにしたものである。尚、この関係は実験的にも確認した。

【0025】図2に示す実線は、前記数6をグラフ化したものであって、このグラフからも明らかな様に、0.1以下のプラトー平坦性パラメータ σ を実現するには、一定時間以上に亘る熱処理が必要となる。ところが、従来においては、何れも熱処理時間が10時間に満たないため、プラトー平坦性パラメータ σ が0.1を越えていたのである。

【0026】上述の如く、理論解析の結果である数6に基づいて、或いは実験的に見出される熱処理条件とプラトー平坦性パラメータ σ の関係に基づいて、所望のプラトー平坦性パラメータ σ (0.04~0.10)を得るために必要な加熱温度 T と加熱時間 t を決定する出来る。

【0027】又、10時間以上の熱処理時間で、0.04~0.10のプラトー平坦性パラメータ σ を有する合金の製造可能性を検討した結果、いずれの合金も工業的に実現可能な100時間以内の加熱時間、B成分の融点以下の加熱温度で、要求されるプラトー平坦性パラメータ σ を達成できることが判明した。

【0028】尚、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ の範囲を越えると、B成分以外の成分元素或いは化合物の偏析が著しくなり、プラトー平坦性パラメータ σ が0.100以下の水素吸蔵合金は得られない。

【0029】又、プラトー平坦性パラメータ σ を0.040以下の値とするためには、100時間以上の熱処理が必要となって、合金の工業的製造方法として適さない。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る水素吸蔵合金においては、プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下の値である

$$y(x, t) = y_m + \Delta y(0) \exp \left[-\left(\frac{\pi}{l} \right)^2 D t \right] \cos \left(\frac{\pi}{l} x \right)$$

【0037】プラトー傾斜の原因となる濃度 y の変動幅 Δy は、図3に実線で示す如く t 時間後には、 $\Delta y(0)$ から $\Delta y(t)$ に減少する。この $\Delta y(t)$ は上記数10か

$$\Delta y(t) = y(0, t) - y(l, t)$$

$$= \frac{\Delta y(0)}{2} \exp \left[-\left(\frac{\pi}{l} \right)^2 D t \right] \cos \left(\frac{\pi}{l} x \right)$$

【0038】又、合金中のMの濃度分布は、図4の様に 50 破線で示す初期($t=0$)の分布の幅、即ち標準偏差 σ の

から、熱利用システムの機能材料として用いた場合にも、システムの性能を実用的なレベルまで引き上げることが出来る。又、本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法によれば、プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下の水素吸蔵合金を、工業的に実現可能な熱処理によって容易に製造することが出来る。

【0031】

【実施例】先ず、Niの一部が元素Mで置換された $LaNi_{5-y}My$ 合金を対象として、偏析の生じている合金を非定常拡散モデルによって表わし、該モデルを解析することによって、熱処理条件とプラトー平坦性パラメータ σ の関係を導く。

【0032】一般に、 x 軸に沿う濃度 y の時間 t に伴う変化は、数7の非定常拡散モデルによって表わすことが出来る。

【0033】

【数7】

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2}$$

【0034】ここで、偏析の生じている合金中の置換元素Mの濃度分布を図3の破線の如くコサインカーブで表わし、置換元素Mの配列ピッチを $2 \times l$ で表わすと、境界条件は数8によって、初期条件は数9によって規定される。

【0035】

【数8】

$$\frac{\partial y(0, t)}{\partial t} = \frac{\partial y(l, t)}{\partial t} = 0$$

【数9】

$$y(x, t) = y_m + \frac{\Delta y(0)}{2} \cos \left(\frac{\pi}{l} x \right)$$

【0036】これらの境界条件及び初期条件の下で数7を解くと、下記数10が得られる。

【数10】

$$y(x, t) = y_m + \Delta y(0) \exp \left[-\left(\frac{\pi}{l} \right)^2 D t \right] \cos \left(\frac{\pi}{l} x \right)$$

ら下記数11の如く導かれる。

【数11】

大きい状態から、時間 t の後には実線で示す標準偏差 σ の小さい状態へと変化する。

【0039】ここで、LaNi_{5-y}My合金の平衡水素圧力 P の対数は、数12の如く、置換量 y に比例して変化する事が知られている。

【数12】

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln\left(\frac{P_{LaNi5}}{P_0}\right) - a y$$

【0040】従って、濃度 y の変動幅 Δy と標準偏差 σ の間には、下記数13及び数14に示す関係が得られる。

【数13】

$$\ln \sigma(t) = \ln \sigma(0) - \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 D t$$

$$= \ln\left(a \frac{\Delta y(0)}{k}\right) - \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 D t \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]$$

【0043】更に数15中の定数を a 、 b 、 c で置き換えることによって、前述の数6

$$\ln \sigma = a - b \cdot t \cdot \exp[-c/T]$$

が得られるのである。

【0044】次に、本発明の実施例について具体的に説明する。

〈実施例1〉所定量の塊状のMm, Ni, Al, Mn, Coを原料とし、これらの混合体を高周波溶解して、表1に示す合金No.1、No.3、No.5を製造した。又、該合金に対し、予備実験で求めた数6中の定数 a 、 b 、 c に基づき、プラトー平坦性パラメータ σ が0.1以下となる熱処理時間 t を決定し、前記合金に熱処理を施した。

【0045】熱処理は、真空雰囲気下で行ない、加熱温度は、Bの組成であるAl, Mn, Coの融点、蒸気圧等を考慮し、Alについては融点直下の650℃、Mnについては950℃、Coについては1000℃とした。又、Mmの組成は、La:25wt%、Ce:51wt%、Nd:17wt%、その他:7wt%である。

$$\sigma = a \sigma_y = a \frac{\Delta y(t)}{k}$$

【数14】

$$\Delta y(t) = \frac{k \sigma(t)}{a}, \quad \Delta y(0) = \frac{k \sigma(0)}{a}$$

【0041】ここで、 k は、濃度変動幅 Δy を濃度分布の標準偏差 σ_y に変換する係数であり、ガウス分布の場合、濃度変動幅 Δy が概ね $6 \sigma_y$ となることから、 k は約6となる。

【0042】従って、上記数11、数13、数14から、下記数15が導かれる。

【数15】

【0046】尚、合金の溶解方法はアーク溶解法等、公知の何れの方法も採用可能である。又、熱処理は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で行なっても可い。

【0047】表1に、合金No.1、No.3、No.5についての本発明に基づく水素吸蔵合金の熱処理条件と、該熱処理条件の下で製造された水素吸蔵合金についてのプラトー平坦性パラメータ σ を示す。これに対し、合金No.2、No.4、No.6は、従来の熱処理条件下で製造された水素吸蔵合金であって、表1中に、各合金の熱処理条件とプラトー平坦性パラメータ σ を示す。尚、表中のプラトー平坦性パラメータ σ は、P-C-T特性曲線を40℃で測定し、更に前述の評価方法(日本金属学会誌第56巻第8号(1992)第965～第972頁)を適用して算出したものである。このパラメータ σ は、プラトー平坦性を表わすと同時に、合金相の均質性を表わすものであって、合金自体の違いを端的に表わす指標となる。

【0048】

【表1】

No.	合 金	熱処理条件		σ	備 考
		温度(℃)	時間(時間)		
1	MmNi _{4.5} Al _{0.5}	650	30	0.092	本発明例
2	MmNi _{4.5} Al _{0.2}	900	2	0.216	比較例
3	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	950	40	0.073	本発明例
4	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	950	2	0.110	比較例
5	MmNi _{4.5} Co _{0.5}	1000	80	0.055	本発明例
6	MmNi _{4.5} Co _{0.5}	1000	10	0.132	比較例

【0049】表1の比較から明らかな様に、本発明の水素吸蔵合金No. 1、No. 3、No. 5は何れもプラトー平坦性パラメータ σ が0.100以下の値に抑えられているのに対し、従来の水素吸蔵合金No. 2、No. 4、No. 6では何れもプラトー平坦性パラメータ σ が0.100を越えている。

【0050】図1は、上記実施例1における本発明の水素吸蔵合金(実線)と、従来の水素吸蔵合金(破線)の40℃におけるP-C-T特性曲線を示している。この図から明らかな様に、本発明の水素吸蔵合金は、従来の水素吸蔵合金よりもプラトー領域の傾斜が小さくなっている。

【0051】図2は、前記表1中の水素吸蔵合金No. 1について、熱処理温度がAlの融点以下の650℃の場合に、前記数6のプラトー平坦性パラメータ σ と熱処理時間 t の関係を示したものである。又、図中の破線は、プラトー平坦性パラメータ σ が0.100のレベルを示している。この図から明らかな様に、熱処理温度がAlの融点以下の650℃では、熱処理時間 t が初期の10時間程度では、プラトー平坦性パラメータ σ は0.1よりも大きい値を示しているが、 $t=30$ 時間を越えると、プラトー平坦性パラメータ σ は0.1以下の値となる。尚、水素吸蔵合金No. 1については、前述の数6中の3つの定数は、 $a=-0.616$ 、 $b=1.74 \times 10$

$^{\circ}/\text{sec}$ 、 $c=20.13 \times 10^3 \text{ cal/mol}$ であった。

【0052】上述の如く、B成分の融点以下での熱処理において、従来は予測困難であった熱処理条件が、本発明によれば合理的に予測することが可能となり、この結果、プラトー平坦性パラメータ σ が0.100以下の優れた特性を有する水素吸蔵合金を製造することが出来る。

【0053】〈実施例2〉塊状のLa, Ce, Nd, Pr, Sm, Y, Mm, LRM(ランタンリッチミッシュメタル), Al, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cuを原料として、上記実施例1と同様に、本発明に基づき、表2に示す水素吸蔵合金No. 7~No. 26を製造した。Mmは実施例1と同じ組成のもの、LRMはLa: 41wt%、Ce: 7wt%、Nd: 39wt%、その他: 13wt%の組成を有するものを用いた。

【0054】但し、熱処理時間は、予備実験で求めた数6中の定数 a 、 b 、 c を用いて、プラトー平坦性パラメータ σ が0.050となる様に決定した。更に、熱処理を経て製造された各水素吸蔵合金についてP-C-T特性曲線を測定し、上述の評価方法に基づいて、実際のプラトー平坦性パラメータ σ を算出した。

【0055】

【表2】

No.	合 金	熱処理条件		σ
		温度(℃)	時間(時)	
7	LaNi _{4.8} Al _{0.2}	650	30	0.046
8	LaNi _{4.8} Sn _{0.2}	220	40	0.067
9	LaNi _{4.8} V _{0.2}	1100	80	0.056
10	LaNi _{4.8} Cr _{0.2}	1100	80	0.083
11	LaNi _{4.8} Mn _{0.2}	950	30	0.055
12	LaNi _{4.8} Fe _{0.2}	1100	50	0.094
13	LaNi _{4.8} Co _{0.2}	1000	70	0.043
14	LaNi _{4.8} Cu _{0.2}	1000	70	0.068
15	LaNi _{4.8} Al _{0.2} Mn _{0.2}	650	80	0.058
16	LaNi _{4.8} Al _{0.2} Co _{0.2}	650	80	0.048
17	LaNi _{4.8} Co _{0.2} Mn _{0.2}	1000	60	0.056
18	MmNi _{4.8} Mn _{0.2}	950	40	0.062
19	(LRM)Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	50	0.057
20	La _{0.8} Ce _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	100	0.092
21	La _{0.8} Nd _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	60	0.065
22	La _{0.8} Pr _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	60	0.058
23	La _{0.8} Sm _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	50	0.043
24	La _{0.8} Y _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	30	0.042
25	Mm _{0.8} Y _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	90	0.085
26	(LRM) _{0.8} Y _{0.2} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	950	80	0.052

Mm: Ce含有量が5wt%より大きいミッシュメタル

LRM: Ce含有量が5wt%以下のミッシュメタル

【0056】この結果、表2に示す如くプラトー平坦性パラメータ σ は何れも0.100以下で、その多くは予測値である0.050付近の値を示していることが明らかとなった。

【0057】上記実施例1及び2からも明らかな様に、本発明によれば、プラトー平坦性パラメータ σ が0.1以下の優れた特性を有する水素吸蔵合金を、工業的に容易に製造出来、これを機能材料として用いることによって初めて、実用的な性能を発揮するヒートポンプ等の熱利用システムが実現されるのである。

【0058】上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定

し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

【0059】例えば上記実施例では、プラトー領域を1項の正規型累積度数分布関数で表わしているが、これを2項の正規型累積度数分布関数の和で表わすことも可能であり(日本金属学会誌第56巻第8号(1992)第967頁参照)、この場合、例えば2つの正規型累積度数分布関数の標準偏差 σ_1 、 σ_2 の何れか一方を代表値として取り扱うことが可能である。

【0060】又、本発明の数6に基づく水素吸蔵合金の

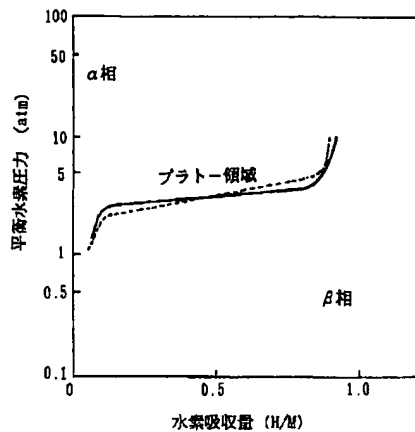
製造方法は、CaCu₂型の希土類及びNiを主体とする合金に限られるものではなく、成分元素の偏析が原因となるプラトー傾斜をもつ合金系であれば、そのまま適用できる。

【図面の簡単な説明】

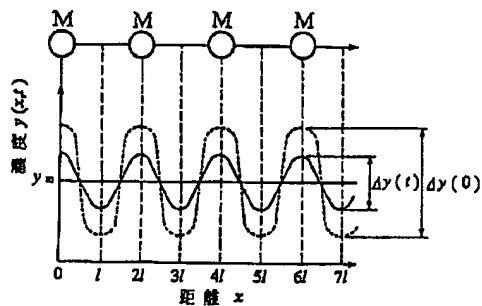
【図1】 P-C-T特性曲線を示すグラフである。

【図2】 プラトー平坦性パラメータ σ と加熱時間 t の関係を示すグラフである。

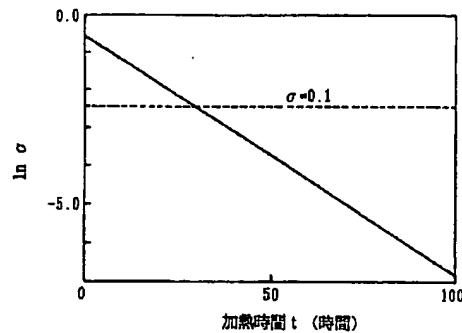
【図1】



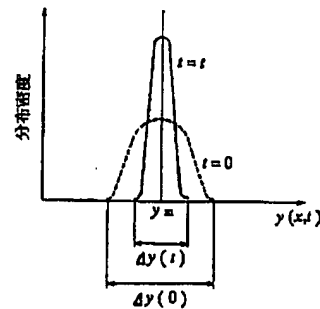
【図3】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】そこで本発明者らは、希土類元素-Ni系水素吸蔵合金において、プラトー領域の平坦性を定量的に評価する新規な方法を提案している(特願平3-251381号、日本金属学会誌第56巻第8号(1992)第96

【図3】 偏析の生じている合金の非定常拡散モデルを説明する図である。

【図4】 同上モデルにおける濃度分布の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

σ プラトー平坦性パラメータ

T 加熱温度

t 加熱時間

5～第972頁)。該方法は、水素吸蔵合金のプラトー領域を、水素吸蔵量を度数、平衡水素圧力の対数を確率変数とする正規型累積度数分布関数で表わしたとき、該正規型累積度数分布関数の標準偏差(以下、プラトー平坦性パラメータという) σ が、合金相の金属学的な不均一性に起因するプラトー領域の傾斜を的確に表わしているという発見に基づくものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】一方、Niに対する上記元素の置換により、その平衡水素圧力は大きく低下する。このため、Rに対し、平衡水素圧力を大きく上昇せしめ、然も大量の水素吸収・放出能力を維持し得るCe, Nd, Pr, Sm, Yの少なくとも1種を更に置換することにより、ヒートポンプ等における熱エネルギー変換の際に要求される高い平衡水素圧力(常温付近で5~10atm以上)と、大きい水素吸蔵量と、優れた水素吸収・放出の繰り返しに対する耐久性とを兼ね具た水素吸蔵合金が得られる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】尚、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.2$ の範囲を越えると、B成分以外の成分元素或いは化合物の偏析が著しくなり、プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下の水素吸蔵合金は得られない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】図2は、前記表1中の水素吸蔵合金No.1について、熱処理温度がAlの融点以下の650℃の場合に、前記数6のプラトー平坦性パラメータ σ と熱処理時間 t の関係を示したものである。又、図中の破線は、プラトー平坦性パラメータ σ が0.100のレベルを示している。この図から明らかな様に、熱処理温度がAlの融点以下の650℃では、熱処理時間 t が初期の10時間程度では、プラトー平坦性パラメータ σ は0.1よりも大きい値を示しているが、 $t=30$ 時間を越えると、プラトー平坦性パラメータ σ は0.1以下の値となる。尚、水素吸蔵合金No.1については、前述の数6中の3つの定数は、 $a=-0.616$ 、 $b=1.74 \times 10^{-8}/\text{sec}$ 、 $c=20.13 \times 10^3 \text{ K}$ であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】上記実施例1及び2からも明らかな様に、本発明によれば、プラトー平坦性パラメータ σ が0.10以下の優れた特性を有する水素吸蔵合金を、工業的に容易に製造出来、これを機能材料として用いることによって初めて、実用的な性能を発揮するヒートポンプ等の熱利用システムが実現されるのである。

フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内